

2,

④ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

④ 公開特許公報(A) 平1-112149

④ Int. Cl.⁴ 酸別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)4月28日
 G 01 N 27/30 3 4 1 U-7363-2G
 27/49 A-7363-2G
 // B 01 J 35/02 3 1 1 Z-8017-4G 審査請求 未請求 請求項の数 53 (全 22 頁)

④ 発明の名称 電気化学的電極構造

④ 特 願 昭63-177855

④ 出 願 昭63(1988)7月15日

優先権主張 ④ 1987年7月15日 ④ 米国(US) ④ 073,805

④ 発 明 者 マルク ジェイ. マド アメリカ合衆国 94305 カリフォルニア州 バロ アル
 ウ ト プリアントストリート 3680
 ④ 発 明 者 タカアキ オクガワ アメリカ合衆国 94536 カリフォルニア州 フレモント
 ロウエルブレイス 472
 ④ 出 願 人 エスアールアイ イン アメリカ合衆国 94025 カリフォルニア州 メソロバー
 ターナショナル ク ラベンスウッドアヴェニュー 333
 ④ 代 理 人 弁理士 谷 義 一

明 細 書

1. 発明の名称 電気化学的電極構造

2. 特許請求の範囲

1. ほぼ互いに向向して離隔する前部及び後面を有するモノリシックな基板であって、前記前部から前記後面に向けてその基板内に延在する第1のウエルを有し、第1のウエルは第1のウエル底部に終端し、更に、前記後面から前記基板内に延在し前記第1のウエル底部に達する第1の通路を有する基板と；

前記基板の前記前部と前記後面との間に全体的に配設された第1の電極と；

前記第1の通路内に設けられ、前記第1の電極を隔接する後面に電気的に接触する第1の導体とを具えてなることを特徴とする電気化学的電極構造。

2. 請求項1記載の電極構造において、第1の通路内に電解媒体を有し；

外向表面と内向表面とを有し、第1のウエルを前記内向表面により前記電解媒体に流動接触

させて被覆するバリヤとを具え、前記バリヤは、前記外向表面により選択された種との接触に对应し、選択された成分を電解媒体内に入れ、前記電解媒体に対し少なくとも不透過である電気化学的電極構造。

3. 請求項2記載の電極構造において、前記第1のウエルを前記後面に關して十分に延在させ、前記第1の電極を前記第1のウエル内に十分深く配置して、前記第1の電極での前記成分の電気化学的反応が實質的にホルンステン反応を賦与する電気化学的電極構造。

4. 請求項2記載の電極構造において、前記電解媒体が、圓形伝導電極を具える電気化学的電極構造。

5. 請求項2記載の電極構造において、前記バリヤが、ガスを透過し媒体には不透過な膜である電気化学的電極構造。

6. 請求項1記載の電極構造を複数個具える電極構造において、前記複数個の電極構造の中の複数個が、前記選択された種の中の只一つに対して感度

特開平 1-112149(2)

を有する電気化学的電極構造、

7. 請求項2記載の電極構造において、前記第1のウエルが感知ウエルであり、前記第1のウエル底部が感知ウエル底部であり、前記第1の通路が感知通路であり、前記第1電極が感知電極である電気化学的電極構造、

8. 請求項3記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内に前記第1の表面から前記後面方向に延在する基準ウエルであって感知ウエル底部に終端するウエルと、前記後面から前記基準ウエル底部に延在する基準通路とを有し、

前記基準ウエル内の基準電極と、

更に、前記基準電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記基準通路内に配設された基準導体とを具える電気化学的電極構造、

9. 請求項8記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内を前記表面から前記後面方向に延在する対向ウエルであって対向ウエル底部に終端するウエルと、前記後面から前記対向ウエル底部に延在する代行通路とを具え、

- 3 -

更に、前記基準電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記基準通路内に配設された第2の導体を具える電気化学的電極構造、

14. 前記基板上に配設された複数の前記電極構造であって、前記複数の電極構造は、請求項13に記載された複数の感知電極及び複数の基準電極を具える電気化学的電極構造、

15. 請求項13記載の電極構造において、前記感知電極及び前記基準電極からの信号を処理する電子回路と、前記第1及び前記第2の導体を前記電子回路に接続する手段とを具える別個の部材とを組み合わせた電気化学的電極構造、

16. 請求項11記載の電極構造において、前記電解媒体と電気的に接続し、前記感知電極及び前記基準電極とは前記電解媒体を介して以外は電気的に絶縁された対向電極を更に具える電気化学的電極構造、

17. 請求項16記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する基準通路を有し、

- 5 -

前記対向電極は前記対向ウエル内に配設され、

更に、前記対向電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記対向通路内に配設された対向導体を具える電気化学的電極構造、

10. 請求項9記載の電極構造において、前記バリヤが、更に前記基準ウエル及び前記対向ウエルを被覆する電気化学的電極構造、

11. 請求項7記載の電極構造において、前記電解媒体と電気的に接続され、前記電解媒体を介して以外は前記感知電極とは電気的に絶縁された基準電極を具える電気化学的電極構造、

12. 請求項11記載の電極構造において、前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記感知電極及び前記基準電極からの信号を処理する電子回路を具える電気化学的電極構造、

13. 請求項11記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する基準通路を有し、

前記基準電極を、前記基板の前記前面及び前記後面との間に全体的に配設し、

- 4 -

前記基準電極を、前記基板の前記前面及び前記後面との間に全体的に配設し、

更に、前記基準電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記基準通路内に配設された第2の導体を具える電気化学的電極構造、

18. 請求項17記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する対向通路を有し、

前記対向電極を、前記基板の前記前面及び前記後面との間に全体的に配設し、

更に、前記対向電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記対向通路内に配設された第3の導体を具える電気化学的電極構造、

19. 前記基板上に複数の前記電極構造を配設した電極構造であって、その電極構造は、請求項18に記載された複数の感知電極及び複数の対向電極を具える電気化学的電極構造、

20. 請求項18記載の電極構造において、前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記感知電極及び前記対向電極からの信号を処理する電子

- 6 -

特開平 1-112149(9)

回路を具える電気化学的電極構造。

21. 請求項1記載の電極構造において、前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記第1の電極からの信号を伝導する電子回路を具える電気化学的電極構造。
22. 前記基板上に複数個の電極構造を配設した電極構造であって、各前記電極構造が請求項第1記載の電気化学的電極構造である電極構造。
23. 請求項22記載の複数個の電気化学的電極構造を配設した電極構造において、前記複数個の電極構造の中の複数個が、前記選択された項の中の只一つに対して感度を有する電気化学的電極構造。
24. 請求項22記載の複数個の電極構造を配設した電極構造において、前記構造を隣接関係に配設すると共に、直線に沿って位置させた電気化学的電極構造。
25. 請求項24記載の複数個の電極構造を配設した電極構造において、前記構造の各々は、たった約 300ミクロンの幅を有し、それら複数個は、

- 7 -

のウエルは、約60乃至約 125ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約40ミクロン前記第1のウエル底部から距離する電気化学的電極構造。

30. 請求項1記載の電極構造において、前記基板が半導体である電気化学的電極構造。
31. 請求項30記載の電極構造において、前記基板をケイ素、炭化ケイ素、又はガリウムヒ素とした電気化学的電極構造。
32. 請求項30記載の電極構造において、前記センサウエルは、異方性エッチングにて形成し、前記前面と鈍角をなす頂点を有する電気化学的電極構造。
33. 請求項1記載の電極構造において、前記第1のウエルは、電極ベースと、それに囲まれた導電性イオン選択膜とを具え、協同する電気活性性をその内部に有する電気化学的電極構造。

- 9 -

たった約 150ミクロンに前記構造の数を掛けた長さを有する電気化学的電極構造。

26. 請求項24記載の複数個の電極構造を配設した電極構造において、前記構造と前記直線をなして配設された一個又は複数個の圧力センサを具える電気化学的電極構造。
27. 請求項26記載の複数個の電極構造を配設した電極構造において、前記構造及び前記一個又は複数個の圧力センサは、各々たった約 300ミクロンの幅を有し、前記複数個の構造に前記一個又は複数個の圧力センサを加えたものは、たった約 150ミクロンに前記構造の数に前記圧力センサの数加えた数を掛けた長さを有する電気化学的電極構造。
28. 請求項1記載の電極構造において、前記第1のウエルは、約40乃至約 200ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約 100ミクロン前記第1のウエル底部から距離する電気化学的電極構造。
29. 請求項28記載の電極構造において、前記第1

- 8 -

34. 請求項33記載の電極構造において、前記第1のウエルは、前記後面方向に十分に延在し、前記第1の電極は、前記第1のウエル内に十分に深く配設され、前記第1の電極に於ける前記成分の電気化学的反応が、ほぼネルステミアンの勾配を反映する電気化学的電極構造。

35. 請求項33記載の電極構造において、更に、前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記第1の電極からの信号を伝導する電子回路を有する電気化学的電極構造。
36. 請求項33記載の電極構造において、前記基板をケイ素、炭化ケイ素、又はガリウムヒ素とした電気化学的電極構造。
37. 前記基板上に配設された複数の電極構造であって、前記電極構造を請求項33記載のものとした電気化学的電極構造。
38. 請求項33記載の電極構造において、前記基板が半導体である電気化学的電極構造。
39. 請求項33記載の電極構造において、前記第1

- 10 -

特開平 1-112149(4)

のウエルは、約40乃至約 200ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約 100ミクロン前記第1のウエル底部から隔れる電気化学的電極構造。

40. 請求項33記載の電極構造において、前記第1のウエルは、約60乃至約 125ミクロン前記後面方向に延在し、前記後面は約10乃至約40ミクロン前記第1のウエル底部から隔面する電気化学的電極構造。

41. 請求項33記載の電極構造において、前記第1のウエルが感知ウエルであり、前記第1のウエル底部が感知ウエル底部であり、前記第1の通路が感知通路であり、前記第1の電極が感知電極であり、前記第1の媒体が感知媒体である電気化学的電極構造。

42. 請求項41記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内を前記第1の底面から前記後面方向に延在する蓋体ウエルであって蓋体ウエル底部に終端するウエルと、前記後面から前記蓋体ウエル底部に延在する第2の通路とを有し；

- 11 -

媒体が、固形伝導媒体を具える電気化学的電極構造。

46. 請求項44記載の電極構造において、更に：
前記後面に隣接して前記基板内に配設され、前記感知電極及び前記基準電極からの信号を処理する電子回路を具える電気化学的電極構造。

47. 請求項44記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する第2の通路を有し；

前記基準電極を、前記センサウエル内に配設し；

更に、前記基準電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記第2の通路内に配設された蓋体媒体を具える電気化学的電極構造。

48. 前記基板上に配設された複数の前記電極構造であって、前記複数の電極構造は、請求項47に記載された複数の感知電極及び複数の基準電極を具える電気化学的電極構造。

49. 請求項44記載の電極構造において、更に：

前記感知電極に接続する電解媒体と；

- 13 -

前記基準ウエル内の基準電極と；

更に、前記基準電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記第2の通路内に配設された蓋体媒体を具える電気化学的電極構造。

43. 請求項41記載の電極構造において、前記基板は、前記基板内を前記後面から前記後面方向に延在する対向ウエルであって対向ウエル底部に終端するウエルと、前記後面から前記対向ウエル底部に延在する第3の通路とを具え、

前記対向電極は前記対向ウエル内に配設され、

更に、前記対向電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記第3の通路内に配設された対向媒体を具える電気化学的電極構造。

44. 請求項41記載の電極構造において、更に：

前記感知電極に接続する電解媒体と；

前記電解媒体と電気的に接続され、前記電解媒体を介して以外は前記感知電極とは電気的に絶縁された基準電極とを具える電気化学的電極構造。

45. 請求項44記載の電極構造において、前記電解

- 12 -

前記電解媒体と電気的に接続され、前記電解媒体を介して以外は前記感知電極及び前記基準電極と電気的に絶縁された対向電極とを具える電気化学的電極構造。

50. 請求項49記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する第2の通路を有し；

前記基準電極を、前記センサウエル内に配設し；

更に、前記基準電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記第2の通路内に配設された蓋体媒体を具える電気化学的電極構造。

51. 請求項50記載の電極構造において、前記基板は、前記後面から前記センサウエル底部に延在する第3の通路を有し；

前記対向電極を、前記センサウエル内に配設し；

更に、前記対向電極を隣接する前記後面に電気的に接続する、前記第3の通路内に配設された対向媒体を具える電気化学的電極構造。

- 14 -

特開平 1-112149(5)

52. 前記基板上に配設された複数の前記電極構造であって、前記複数の電極構造は、請求項42に記載された複数の感知電極及び複数の基準電極を具える電気化学的電極構造。

53. 請求項51記載の電極構造において、更に、

前記構造面に隣接して前記基板内に配設され、前記感知電極、前記基準電極及び前記対向電極からの信号を処理する電子回路を具える電気化学的電極構造。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、蒸気及び気体種、そして溶解した種を含み、極めて低濃度の様々の化学物質を検知するのに有用な微小電気化学的センサに関するものである。微小電気化学的センサそれ自身は、集積回路(IC)生産技術により製造され、極めて小さな寸法、例えば従来既知の最も小さなセンサの1/5乃至1/8とすることができ、他の数多くの使用方法の中で、試験管内で、血液化学的性質を分析するのに用いることができる。

- 15 -

作用し、拡散領域間の半導体基板材料内に生成された電界を突過させるものである。このような、FETデバイスでは、気体と直接にイオンを検知し、さらには、成る種の溶解した分子を間接的に検知するのに使用できるものであると説明されてきた。しかしながら、誤差に関係するドレイン電流の突過は、未だ重要な問題であった。そのような突過は、熱雑音に関連することがあり、また、光を生ずることがあった。FETデバイスを化学的に敏感で選択的なものとする層を、そのようなデバイスのゲートに堆積することは極めて困難なことであり、特に、異なる組成の幾つかの層を必要とするので困難なことであった。これ等の全てが誤差に関係し、又は製造を困難なものとしていた。更に、基準電極をFET構造の内部に設けることは、非常に難しいことであった。

米国特許第4,225,410号で言及されているように、エス・ジェー・ベイスは、フィールド効果の多数の分析物を同時に分析する、化学的センサを高度した使い捨ての小型の配列(アレイ)を開示

- 17 -

(従来の技術)

資料が一度分又はそれ以上の成分の液体資料であれ、また気体資料であれ、多くの場合に、資料を分析出来ることが望ましい。しばしば、幾つかの成分を同時に分析出来ることが望ましい。例えば、 H^+ 、 K^+ 、 CO_2 そして O_2 等のような多くの成分に関連して血液を分析出来ることが望まれている。また、しばしば、 CO 、 NO 、 NO^2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 S 、 O_2 そして同様に他の気体等のような空気に関係する汚染物質に対する空気資料を分析できることが望まれる。

ここ数年の間、集積回路技術により開発された技術の一つ又は幾つかに添づいて一連のセンサが開発されている。例えば、シー・シー・ジョンソン等の1977年 5月 3日発行された米国特許第4,020,630号は、化学的に敏感な電界効果トランジスタ(FET)トランスジューサを用い、そのトランスジューサにさらされた物質の化学的特徴を選択的に検知しまた測定することを開示する。基本的には、検知される化学的物質が成る物質と相互に

- 16 -

する。その配列における各センサは、それ自身の基準及び指示電極を有する完全な電気化学的セルであり、特定の分析物に関して選択的なものである。それ等センサは全て、基板表面の頂部に形成され、その基板は、適当な貫通孔を有する粉末アルミナをプレス形成し電気化学的回路を焼き付けたものである。このようなセンサ及びそれ等の配列は、製造技術に起因して、相対的に大きくならざるを得ず、微小センサと云うよりは、むしろミニセンサと呼ぶべきものであった。

1985年10月29日発行されたエム・ビー・タドソン等の米国特許第4,549,951号は、上述した二つのデバイスに比較して大きなイオン選択電極を開示し、それ等電極は別個の基準電極と共に用いられている。それ等電極のイオン選択膜は、プラスチック基板に埋め込まれた導体に設けられている。このデバイスは、基本的には、導体の頂部にイオン選択膜が堆積され、内部基準電極又は本当の基準電極のない小さなイオン選択電極である。更に、このような電極構造の設計を微小化す

- 18 -

特開平 1-112149(8)

ることは、現在の技術状態を超えたものである。

米国特許第4,020,830,4,225,410 そして4,546,951 号のデバイスにあっては、電気化学的セル全体が蓋板上に設けられている。このことは、適当に封入する際に重大な問題を生じることとなる。米国特許第4,020,830 号の場合には、電子回路の全てがFET の分析物質知照に配設されることとなる。このため、化学的部分及び電子回路との間での相互の接触又は互いに密接すると言う問題が生ずる事となる。

上述した特許を含め、従来のデバイスは、電流計測及び電圧計測素子に協同する微小電気化学的センサ及びそれらセンサの配列を未だ提供するものではなく、しかも、蓋板で作動すると共に、電力の消費が小さく、製造がきく多目的・多量チャンネルであり、蒸気、気体、分子そしてイオンをリアルタイムで監視することができ、微小程度でフィールドラジッド (field rugged) であり、雰囲気温度に簡単に反応し、酸素不足及び温度のようなパラメータに干渉されることがなく、洗滅

- 19 -

器で洗滅する。第1の通路は、蓋板内を後面から第1のウエル底部に向けて延在する。第1の電極を具える第1の電解セルは、その蓋板の前面及び後面の間に全体的に配置される。第1の導体を第1の通路内に配設し、第1の電極を閉鎖する後面に電気的に接続させる。

この発明の一つの実施例においては、電解媒体を第1のウエル内に配ける。第1のウエルを、外向面及び内向面を有するバリヤで被覆する。内向面は、電解媒体と流動接触 (flow contact) する。バリヤは、選択された種との外向面との接触に対応して選択された成分 (molaly) が電解媒体内に入り込む入り口を提供する。バリヤは、少なくとも電解媒体に対し実質的に不透過である。

この発明の他の実施例は、蓋板に複数のその様な第1の電極構造を具えるセンサ配列に関するものである。

各電極構造が第1のウエル内に一個以上の電極を随意に有することができる。

この発明の電極構造によれば、極めて寸法が小

- 21 -

された新しい微小製造技術を用いて安価に製造することができ、例えばCO, NO, H_2 , SO_2 そして H_2 , H_4 のような気体を10値分の単位で。またHCN, Cl_2 , H_2 , O_2 , C_2 , H_2 , OH , $HCHO$, C_3 , H_3 , N , O_3 , C_2 , H_2 , C_2 , H_4 , CH_4 , C_2 , H_6 , C_3 , H_8 そして有機リン酸蒸気のような気体を10値分の単位の離れた特徴と高い選択性を有し、例えば Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , S_2 , O_3^{2-} , OCi^- , SO_3^{2-} , フェノール、芳香性アミン、ニトロ化合物、有機アルシン、そして金属イオン、例えば Cu^{2+} , Fe^{3+} を含む溶媒のない10値分の単位のイオン性電気活性種を検知することができるものではない。この発明は、上述した一個又は複数個の同様の構造を有することをその目的とする。

(発明の開示)

この発明の一つの実施例においては、微小電気化学的電極構造に言及する。上述した電極構造は、通常互いに離隔する前面及び後面を有するモノリシックな蓋板を具える。第1のウエルは、前面から後面に向けて蓋板内に延在し、第1のウエル底

- 20 -

さいとに特徴があり、蓋板で作動可能であって、低電力で使用でき、フィールドラジッドであり、応答時間が早く、酸素の不足または濃度の違いに起因して影響されることがなく、洗滅された微小製造技術を用いて大量生産することができ、優れた特徴と高い選択性を示し、蓋板の後面に接続されるとともに埋め込まれた信号増幅回路に対して信号線を非常に短くすることにより、高い信号-雑音比を得ることができ、特定の實施例にあっては、蒸気、溶解イオン、溶解非イオン種 (溶解気体を含む) を検知することができる。この構造は、配列に協同させて圧力素子を設けるのに非常に適したものである。抵抗又は容量センサの幾何学的形状が化学的に敏感なセンサ用に作られた構造に類似しているので、同一の蓋板に圧力素子をも設けるには僅かな処理工程が必要とされるだけである。或る適用例 (例えば、生化学) にあっては、付加されたその様な特徴が非常に有用なこととなる。

この発明の實施例では、単一の蓋板が、それぞれが異なる多数の化学的種の一つ又は幾つかに

- 22 -

特開平 1-112149(7)

電極が一個又は複数の電極構造よりなる配列を有することができる。更に、センサ配列全体を大抵小さくすることができるので、例えば、血流に置かれるカテーテル内に容易に取り付けることができ、 CO_2 、 O_2 、 K^+ 、 H^+ のような化学物質に就いて異常的な読み出しを行うことができる。この発明の或る実施例では、電気化学的に除去された基板の後面に蒸着された電子回路を設けることもでき、これにより信号を増幅することができ、及び/又は一つ又は多数の種の濃度に就いての特定の表示である電気的な出力信号を得ることができる。この発明の電極構造は、イオン種に対する実質的なネルンスタインの勾配 (Nernstian slope) を示すよう設計することができる。この発明の電極構造電極構造は、濃度にはほぼ直線的に依存するよう設計することができる。第1のウェルの底部を、異なる運用に対して、基板の前面及び後面から相違する距離にあるように刷ることができ

- 23 -

り、この事により、精度が著しく容易になり、従来の装置での問題が解消若しくは大巾に減少することとなる。解消若しくは大巾に減少する個々の問題は：(1) 特に多層構造が必要な場合に、種々の化学的物質が電極に固着すること；(2) ウェルの化学的物質を覆う膜が付着すること；(3) 電解質の電子回路への漏洩；(4) 時として必要な電解媒体が厚く堆積すること；(5) 封入の問題；(6) 光感度の問題；(7) 例えば電圧と同様に電流測定を行うことができないと言う多用途の不足；(8) コストが高いこと；(9) IC製造に伴う種々の化学的物質が適合しないこと等である。

この発明のセンサに関する使用方法および/又はその使用に添づいてなされる電気化学的な分析は、電解電流、電位差、クロン力、伝導度、そして交換分析等が含まれる。

それらの問題は、幾つかの理由による。第1に、従来の構造は、膜を表面から上方に形成すると共に、その形成物は化学物質を含むのに十分な両者が必要とされることである。第2に、電子回路が、

- 25 -

(発明を実施するための最良の形態)

この発明は、電解セル11を具える微小-電気化学的電極を提供するものであり、その一実施例を図1図に示す。電極構造10は、モノリシックな基板12を具え、この基板は通常互いに離隔して対向する前面14及び後面16を有する。基板12は、多くの材料のいずれからでも製造することができる。例えばケイ素、炭化ケイ素、ガリウムと砒の半導体材料で製造するのが有利である。しかしながら、この発明は、基板12をプラスチック材料、耐火酸化物、又は実質的に他の材料で製造することもできる。電極材料で基板12を塗ることもできるが、その場合には、基板12を半導体材料で造った場合にもそうであるが、適当な絶縁層13を設け、基板12を介して短絡するのを阻止する必要がある。例えば、二酸化ケイ素層13は、ケイ素基板を、例えば、約 1000 °C に加熱された湿り酸液に浸漬させて形成することができる。

重要なことは、基板12がモノリシック、つまり一の材料から形成された単一構造であることであ

- 24 -

化学物質と同じ面内にあるので、封入が困難であること。第3に、光がに感応なFET 設置のゲートが光にさらされること。第4に、電子回路に隣接する電解質の電子回路への漏洩があること。第5に、電子回路と化学物質が同一表面に存在するので、センサを電子回路に接続するのに簡単なバンパ接合が除外されることである。

本発明によれば、第1のウェル18は、前面14から基板12内に陥在し、後面16に向けて延在する。セル11の必要な全ての化学物質は、第1のウェル18内にある。第1のウェル18は、第1のウェル座部20で終端する。第1のウェル18は、数多くの方

- 26 -

特開平 1-112145(8)

で箔板12を乾燥させることが含まれる。このような工程の各々を実施する方法は、IC技術において既知であり、そのような技術に関する説明は、例えば、“集積回路工学(Integrated Circuit Engineering)”エー・ビー・グレース、ジー・イー・スバクター・シャープ(A. B. Glaser G. E. Subak-Sharp)著、アディソン・ウェズリー出版社刊(Addison-Wesley Publishing Company)、リーディング(Reading)、マサチューセッツ州、1977年を参照。この文献には、エッチング、ケイ素の酸化、酸化ケイ素膜の形成等が説明されている。

ウエル18(そして同様に通路22)を形成する他の方法は、レーザー穿孔によるものである。この方法で、数ミクロンから数百ミクロンまでの間方に広がった種々の形状の孔を形成することができる。深さにもよるが、一つの孔当たりの操作時間を1秒以下とすることができる。ケイ素の湿式異方性エッチング技術は、レーザー穿孔法に比べ、主要な二つの利点を有している。一つは、並行操作であるので、多数の孔を同時に形成することが

- 27 -

製造を劇的に簡便にする。しかしながら、しばしば、センサー電極金属は、強度及び/又は経済的理由から補助的な補強層(例えばアルミニウム又はチタニウム)を必要とする。

第1の通路22は、半導体技術における既知のいずれかの方法により形成することができる。例えば、そのような技術としては、異方性エッチング、レーザー穿孔、アルミニウムの熱拡散等が有用である。第1の導体26を第1の通路22に、再度半導体技術の方法を用いて設けることができる。例えば、第1の導体26は、アルミニウムの熱拡散、合金膜の堆積、(蒸着又はスパッタリング)、無電解めっき、電子ビーム蒸着、金属膜の機械的配置、真空利用による所定位置での溶解等の技術を用いることにより設けることができる。アルミニウムの熱拡散は、金属の接点を形成するのに有用である。この方法は、孔及び導体を一つの操作で設けることができることである。しかしながら、実際には、熱拡散技術は、極めて難しいので、金属の堆積に続いての湿式異方性エッチングが現在では

- 29 -

ができる。二つは、表面が円滑で極めて効果的に面成されることである。レーザー穿孔の利点は、得らなぬ形の孔ではないが、真直な孔を必要な場合に提供するものである。

この発明の実施例によれば、第1の電極24を設けるが、重要なことは、全体として、前面14と後面16との間で、少なくとも第1のウエル18まで延在させることである。このことは、極めて重要なことであり、覆いつくした膜を直接設けることが可能となり、電解媒体の取替を一般に容易とし(例えば、インクジェットプリンタ形式の化学物質充填装置を用いてこぼれることがなく)、更には、付加的なバリヤーの固着をより容易なものとする。また、より好ましい封入を行うことができる。

第1の導体26を第1の通路22に設け、第1の電極24を箔板12の隣接する後面16に電気的に接続するのに供する。第1の導体26は、イオン性導体に對比して電子性導体が置いている。放いは、導体26の端部27に対向するウエルに、電極24の代りをさせることができる。この特徴は、センサー10の

- 28 -

好ましい。

様々な形式の電極構造10を形成することができる。これらには、例えば、Ag/AgCl 塩化銀電極、白金、白金黒、銀、金、イリジウム、パラジウム、パラジウム/銀、二酸化イリジウム、白金黒/パラジウム、酸化白金、そしてそれらの混合物、電気的導電性の重合体、そして電気化学的測定に際して一般に使用される普通の導体が含まれる。表1に、単なる例示であるが、ガスと、それらを決定するのに使用された電気化学的装置を簡単に示す。

この発明の或る実施例では、電解媒体28を第1のウエル18内に設ける。電解媒体28は、液体とすることができるが、ヒドロゲル、ポテンシオメトリック素子の可逆化重合体膜、イオン交換膜、または固形重合体電解質等がより好ましい。

種々の電極構造10に必要な物質は、通常ウエル18内に以下のようにして配置することができる。純粋な金属を前面から堆積することが必要である場合には、それら金属をスパッタ、蒸着させるこ

- 30A -

特開平 1-112149(10)

どとができ、電子ビーム又は抵抗加熱を適用することができ、金属箔の不溶性塩膜を、その位置に金属の化学的又は電気化学的処理により形成することができる。それらは、既に言及したように係膜からも堆積させることができる。ヒドロゲルを設けるには、リフトオフ又はインクジェットプリンタに似た技術を適用することができる。固形重合体電解質を、所定位置にヒドロゲルと同様な方法で配置することができる。また、イオン選択膜を、所定のウェル内にヒドロゲルと同様に設置することができる。さらに、液体膜を同様にして設けることができる。膜層ベースの膜体を含む複合膜、組織培養、抗原抗体、そして一般的な生物触媒物質も、ウェル内に同様な方法で配置することができる。

原則的には、電気化学的に酸化又は還元することができる全てのガス又は蒸気は、電位測定を用いる電位測定を限定することにより感知することができる。反応は、電極/電解質の界面に於ける特性ポテンシャルで起る。選択的なポテンシャル

- 31 -

表 3

気体を含む反応における熱力学的ポテンシャル

反 応	熱力学的ポテンシャル (mV vs. NHE ^o)
酸化反応:	
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-123
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-103
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	87
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	141
$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	170
$\text{HCN} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	373
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	509
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	857
還元反応:	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1206
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1360
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1230
$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2$	1073
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-190

*NHE=通常水素電極

- 32 -

調整を得るためには、所望の反応だけが行われる適切なポテンシャルを、電極に与えなければならない。選択（又は多数の在り得る反応の中から一つだけを観察できること）は、本来選択的であるか熱力学的のいずれかである。それゆえ、選択は、感知電極触媒と（物質）ポテンシャルとの関数である。

ポテンシャルの適切な範囲の既知の指標は、関係する反応の可逆ポテンシャルにより与えられる。幾つかの値を表2に示す。注意することは、それぞれのガス反応は、特徴的な熱力学的ポテンシャルを示していることである。熱力学的選択の一例は、低いポテンシャルで起る NO_2 の還元である（セドラク及びブラートン（Sedlak and Blorton）、1986年）。

NO_2 は NO に還元され、 NO 生成物は更に還元されることがないので、 NO_2 センサ（低いポテンシャルで作動する感知電極を具える）は NO_2 を選択し、存在するであろう NO に対する信号を生ずることはない。この NO_2 の選択は、感知電極のポテンシ

- 32A -

ルを NO 反応が起められない範囲内で選択した結果である。電気化学的セルのポテンシャルは、触媒表面の温度と比較されるが（ブラートン及びセクター（Blorton and Sector）、1977年）、それはまた、触媒反応を調整するのに用いることもできる。ポテンシャルの調整は三側の電極と一つの定電位回路を用いることにより数多くのセンサに行うことができる。

ポテンシャルの適切な範囲に関するより正確な情報は、酸化又は還元反応の速度により与えられるもので、電気触媒作用によってだけ説明することができる。それぞれの電気触媒作用の定式化は、一時的な特性を有している。 CO 酸化に対する白金の活性は、金のそれよりも 10^3 から 10^6 倍高いことが判っている。これは、速度選択の好適例である。両方の反応が両方の金属で起るが、一方の反応のオーターは、他方の反応より一層早い。現在利用できるセンサは高価な貴金属触媒を使用しているが、この発明の電極構造10における各感知素子のそのような触媒に必要とされる量は、セン

- 33 -

特開平 1-112149(11)

ナが微小寸法の装置であるので最小となる。更に、触媒活性及び選択性が貴金属のそれと同様な高さを示す重合体物質に基づく電気触媒を貴金属の代わりに使用することができる。

熱力学的選択ポテンシャルが接近している混雑の反応成分を含む混合物内に感知すべきガスが存在するならば(第2図参照)、所望成分の濃度を差分パルスボルタメトリー(DPV)法により定めることができる。今、ガスAとガスBが存在する混合物である簡単な資料を考へるものとする。ガスAとガスBとは、異なる限界電流 I_A と I_B とを有する電流対ポテンシャル曲線を有するものとする。これら曲線を区分することにより、異なる特性ポテンシャル E_A と E_B とを有する二個のはっきりと分離されたピークを得ることができる。ピーク電流値は、ガスの濃度に比例する。それゆえ、S/N比が改善されることに加えて、DPV法は、図2に与えられた熱力学的ポテンシャルに密接に関連すると共に、各ガスの濃度の特性に関連する E_{peak} 値を正確に測定することにより、電気化学

- 34 -

このような重合体は、内部にイオン(親水性)クラスターを伴う疎水性の性質を有することに化学的また物理的な特徴がある。それらは水和によりイオンを伝導する。それらは、ドナンの破壊点まで共イオンを排除し、その段階で両タイプのイオンが樹脂内に通過する。中性分子は、その膜を通り容易に拡散することができ、特に大きな有機分子がより親水性の樹脂内で溶解することができる。

樹脂はまた、電解液として用いることができる(例えば、フランス国特許公報第2,158,905参照)。これらイオン交換樹脂は、電圧測定 CO_2 センサに対する電解液として用いられてきた(例えば、米国特許第3,730,868)。

電圧測定素子に塗した膜は、イオン選択キャリヤー又はイオン伝導媒体内のイオン伝導体の溶液に含浸された、高分子結合剤又は保膜体と見ることができる。この種の膜は、或る特定のイオンを選択的に感知できるように作ることができる。例えば、ナトリウムに対し、抗生作用のある非ア

- 36 -

的センサに対してポテンシャルに基づき制御された選択性を感得することができる。

有用な電解質の中でも、特に電圧測定素子に対しては、例えばナフィオン(Nafion(商品名))のような固形重合電解質を含む固形電解質であり、水に触れるとイオンを導電する固形重合イオン交換体の一部である。恐らく最もよく知られている例としては、固定陰性位置(スルホン酸塩、カルボキシレート又はホスホネート)又は固定陽性位置(第4アンモニウム又は第4ホスホニウム)を有するポリスチレンから形成された膜がある。イオンに関する限りそれら物質の選択は、電荷を基準としたほとんど排他的なものであり、同じ電荷を持ったイオンに対して、識別力は極めて低くものである。電圧測定に関する感知に対しそれら物質を使用することは比較的新穎なことである。ナフィオン(ペルフルオロイオノマー)の他に、固形重合電解質の他の例としては、スルホン化スチレンジビニール・ベンゼン・樹脂とジビニール・ナフタレン・スルホン酸重合体がある。

- 35 -

クチンをセバシン酸ジオクチルにより可塑化されたPVCマトリックスに於けるイオン導体として用いることができる。カリウムには、バリノミシンをノンアクチンの代わりとしてもよい。

センサ製造内で協助して用いられる有用なゲルには、膜化されることなく、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、珪素、カルボキシセルロース、ゼラチン、アガロース、膜イオンゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、そしてポリアクリル酸が含まれる。これらは、適厚な(より精度の高い)標板を構成する。これらは、本来親水性であり、合成高分子フィルム形成材料を含む。

ある場合には、電解液28を分析される溶液から抽出することができる。しかしながら、電解液28が存在するほとんどの場合、電解液28を製造する間に供給される、分析される溶液が、電解液28と混合及び/又は直接的に接触することは、好ましくない場合がしばしば存在する。

- 37 -

特開平 1-112149(12)

通常、膜に置するバリヤ30は、第1のウエル18を被覆する。バリヤ30は、外向き表面32と内向き表面34とを具え、その内向き表面34は電解媒体28と接触して完全な伝導路を形成する。つまり、バリヤ30は、第1のウエル18内に少なくとも部分的に置くことができる。バリヤ30は、選択された種とバリヤ30の外向き表面32との接触に応じて、選択した一半部の電解媒体28内への入り口を提供する。選択された種がバリヤ30を通過し、次いで選択された半部を構成するか、又は選択された種がバリヤ30に接触すると、残った半部が電解媒体28内に導入されることとなる。バリヤ30は、通常、少なくとも実質的に電解媒体28に対して不透過性であり、バリヤ30の外向きの分析溶液が放出し及び/又は混合するのを阻止する。溶媒が電解媒体28を構成する場合には、それらの例では、バリヤ30が存在することがなく、又は分析される溶媒に対して透過なものとなる。

バリヤ30は、前面16及び後面18を含む電極構造10を封止する。或るいは、バリヤ30第1のウエル

- 38 -

セルセルロース、アセトセルロース、高密度ポリエチレン、ポリスチレン、天然ゴム、フッ化ケイ素、ジメチルケイ素ゴム、他の適当な多孔性ポリジメチル重合体、そしてジメチルケイ素がある。使用する膜は、その製造を一般と容易なものとするため、溶媒放脱可能なものであることが通常は好ましい。

バリヤ30は、ウエル18の適当位置に、例えば、異なる溶媒領域又は分離領域、物理的転移、所定位置での熱収縮、インクジェットプリントを用いた溶媒固定、スピンコーティング、又は浸せきコーティングにより、配置することができる。バリヤが、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブチジン、又はテフロンで造られた均一なラテックス微小球の性質を有するものであるならば、インクジェットプリント、浸せき、溶剤吸着等により、所定位置に配置することができる。バリヤが指性炭又は同様な物質の性質であるならば、インクジェットプリント、溶剤吸着等により所定位置に配置することができる。バリヤが、例えば、

- 40 -

18を、又は第1のウエル18及び前面16の一部若しくは全部だけを被覆してもよい。電極構造10の膜部、又はバリヤ30を含めた電極構造10の全体までも封止して汚染から保護することが好ましい。一般に不活性の封止層（図示せず）をこの目的で使用する。封止層が存在する場合に、封止層は、（例えば、細孔又は穴を通して）第1のウエル18又は第1のウエル18を被覆するバリヤ30を見ることが出来るものでなければならない。封止層は、バリヤ30と同様に形成することができる。

バリヤ30としては、数多くの物質を適用することができる。例えば、バリヤ30は、ガス透過性体不透過膜を具えることができる。このことは、センサを液体中で用いて溶解ガスを検知する、例えば、電極構造10が血液中で用いる場合に有用である。

バリヤとして使用される物質の他のタイプには、テフロン膜、シリコンゴム膜、シリコンポリカーボネートゴム膜、マイラ（Mylar）、ナイロン6、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、メ

- 39 -

造マンガンド被覆アルミナ、又は酸化炭素を除去するのに供される他の物質を含むものであるならば、炭素粒子と同様に所定位置に配置することができる。

ここに述べた微小電気化学的電極構造10は、作用電極又は感知電極、基準電極、或いは対向電極又は補助電極として使用することができる。第2図から判るように、且一の蓋板12は、適当な手段、例えば蓋の掛け部35、37と共にそこに設けられた感知電極セル29、基準電極セル31、対向電極セル33の各々を一個又は複数個有することができ、それら手段は、後々の電極セルの間で、とくには後々の電極に接する種々の電解媒体28、39、41の間でイオン伝導を行う。蓋の掛け部35、37は、バリヤ30が全てのイオンに対してバリヤである場合に必要である。

ここで注意することは、図面で用いられている符号S、R、そしてCは、感知、基準、そして対向のそれぞれの電極を示している。

第1の電極24が感知電極であるならば、蓋板12

- 41 -

特開平 1-112149(13)

はまた、第1の電極24とイオンにより電気的に接続する基準電極36を具える。基準電極36もまた、電解媒体28を介して以外は感知電極24から絶縁されることとなる。例えば、基板がケイ素であるならば、適当な二酸化ケイ素、又は窒化層13は、第1のウェル18及び第1の通路22内に通常の方法で堆積させ、又は形成することができる。基準電極36は、基準電極ポテンシャルを決定する値を含むそれ自身と異なる電解媒体39(第2図)を具える。また、対向電極42を、分離した電解媒体41(第2図)を具える。

第3図及び第4図に示す実施例では、感知電極24と基準電極36とは、第1のウェル18内にそれぞれ存在する。この様な実施例において、基板12は、その基板12の後面36から第1の、またはセンサのウェル底部20の基準電極36まで延在する第2の通路38を有する。第2の導体40は、第2の通路38内に在り、基準電極36を基板12の後面18に開放して電気的に接続するのに供する。基板がケイ素であるならば、二酸化ケイ素又は窒化ケイ素の膜13もまた

- 4 2 -

第4図の場合には、対向電極42は、基準電極40の位置をしている。二酸化ケイ素、又は窒化ケイ素層13が必要な絶縁を具える。

例えば、AC測定、伝導度測定等の場合には、単一のウェル18内に3個以上の電極を有することが好ましい。

取る特別な例(図示せず)では、ウェル18を、溝に類似したものとしてこの溝の長さ方向に沿ってポテンシャル勾配を感得することにより、電気泳動を行うことができる。適切な感知電極24を溝の底部に沿って延在させることにより、種々の値を決定することができる。適当な基準電極36及び/又は対向電極42も、溝の底部に沿って設ける。

電子回路素子48を、この発明の成る実施例では、基板12の後面18に開放させてその基板内に設けることが有利である。この電子回路素子48は、感知電極24、基準電極36、そして対向電極42の一個又は複数個からの信号を処理する為に用いられまた、供されるものである。電子回路素子48は、従来の集積回路製造技術を用いて製造することができる。

- 4 4 -

た、第2の通路38に沿って延在する。

対向電極が必要とされる、例えば非電圧測定を行う場合に、対向電極42をそれらに設ける。対向電極42(第3図参照)は、電解媒体28とイオンにより電気的に接続され、電解媒体28を介して以外は、感知電極24、更には(存在すれば)基準電極36と電気的に絶縁される。対向電極42は、例えば第3図及び第4図に示したように、感知電極24と同様に同じウェル内に配置することができる。また、対向電極42は、第3図のように、基準電極36と同様に同じウェル内に配置することができる。対向電極42は、感知電極24と同じウェル18、即ち第1のウェル内に配置することができる。この実施例を、第3、第4、第11、第12、そして第13図に示す。

第3図に示す構造において、基板12は、その後面18から第1のウェル底部20に延在する第3の通路44を有する。第3の導体46は、第3の通路44内に配置され、対向電極42を開放する基板12の後面18に電気的に接続する。

- 4 3 -

通常、図示素子は、信号を高インピーダンスから低インピーダンスに変換し、また電極からの信号を増幅するのに供されるものであり、また必要であれば、演算を行い表示又は印刷する状態にあるデータを、例えば、感知すべき種の濃度として提供するのに供されるものである。この例において、導体26、40、及び/又は46の距離は、高いSN比を得ることができるよう、極めて短くされており、従って、高い感度のものとなる。また、注意することは、第1のウェル18内の化学物質は、電子回路素子48と完全に絶縁されているので、後者は完全に保護されることとなる。

電子回路素子48を基板12の後面に有する代わりに、電子回路素子48を、基板12の後面に突き合わせた別個の半導体基板50(第6図参照)に配設することができる。こうすることにより、電子回路素子48の封止と保護とを行うことができる。

第7図は、第6図の一部を拡大して示す図である。この図は、導体(26、26、及び/又は46)と電子回路素子48との間の必要な電気的接続を行うた

- 4 5 -

特開平 1-112149(14)

めのポンプ接続方法の使用を示している。ポンプ領域位置52は、電極(24, 36, 及び/又は42)と隣接しているため、セル(29, 31, 33)の内容物が、ポンプ接続中に熱で損傷することがない。また、こうすることにより良好なポンプ接続を達成することができるので、完成した接続部は、機械的強度の高いものとなる。基本的には、ポンプ接続は、ポンプ54, 56を同時に押圧すると共に、蓋板50を加熱することにより行う。ポンプ54, 56の厚さを大きく異ならせてもできる。ポンプ54が例で厚さ約2000オングストロームのものであると、ポンプ56が例で厚さ約10ミクロンのものであることにより良好な結果を得ることができる。

第7図は、第1の媒体26, 40, 46を堆積したのに引き続いて、例えば白金、銀等の電極物質の少量を堆積することにより第1の電極24を設ける方法を示している。この例では、第1の電極24が、第1のウエル18の底部20の一部を形成する。更に、通路22, 38又は44への支持物質、例えばポリイミドのような重合体を充填を示している。

- 46 -

ム、イー、メヨレフ(H.A. Arnold and H.E. Meyeroff)著、分析化学(Anal. Chem.) 1984, 20R-48R, そしてジェー、コリョタ(J. Koryota)著、アナリティカキミカクツ(Analytica Chimica Acta), 159, 1984, 1-40に開示されている。

この発明によれば、感知セルの配列に予備の基準電極36を設けることができることが考えられる。このような配列を第9図に示す。第9図に示す特別な形状においては、各基準セル31を幾つかの異なる感知セル29により圍繞し、またそれら感知セルの基準セルとして併用することができる。

この発明によれば、どの蓋板12にあっても、一個以上の感知セル29を、それぞれの分析する化学的種に対して使用することができると考えられる。即ち、例えば、炭素の一酸化物を検知する二個又は五個、若しくは十個、更には所望の数の感知セル29を設けることができる。このことは、炭素の一酸化物感知セル29のいずれかが故障した場合にあっても、ケモメトリックス、冗長度、そして信頼性による特別な融択性を数号するので、電極接

- 48 -

この発明の一実施例、例えば第8図に示した実施例にあつては、基準電極36が上述した性質を具える。これに対し、作用、即ち感知電極構造24は、感知電極ベース60を被覆する(既述した)イオン選択膜58の性質を有しており、ベース60は、感知電極ウエル18の底部68から蓋板12の後面16に至る通路84内の感知電極62に取り付けられている。分析媒体は、イオン選択膜58と基準電極36との間で電解的な接触を行う。この場合に、バリヤ30はイオン透過性であるか又は省くことができる。注意することは、電解媒体39が、イオン選択膜58と同じ物質でないことである。

多数のイオン選択膜58のいずれも用いることができる。このような物質は、例えば、エム、イー、アーノルド及びアル、エル、ソルスキー(H.A. Arnold and R.L. Solsky)著、分析化学(Anal. Chem.) 1988, 58, 84R-101R, エム、イー、メヨレフ及びワイ、エム、フラチセリ(H.E. Meyeroff and Y.H. Fracelilli)著、分析化学(Anal. Chem.) 1982, 54, 27R-44R, エム、イー、アーノルド及びエ

- 47 -

造10による操作を続けることができることとなる。ケモメトリックスは、複数のセンサからのデータを数学的に処理する方法であり、分析結果の選択度を改善することができる(例えば、ステータ、ジェー、アル、エル、ス、ビー、シー、及びローズ、エス、エル(Stator, J.R., JURE, P.C., and Rosa, S.L.)著、分析化学(Anal. Chem.) Vol. 58, pp 880-886 (1986))。

第10図は、多数の感知セル29が設けられた本発明のある実施例を示しており、それらセルの幾つかは、それ以外の別の構成要素、例えば、炭素、二酸化炭素、そして K^+ に対するものである。第10図の単一の基準セル31を、圧力センサ同様に一個又はそれ以上設ける。幾々のセル29, 31及び圧力センサ70を直線状に配置することにより、電極構造10の配列72の横方向の長さ(幅)が300ミクロンを超えないようにすることができる。幾々のセル29, 31及び圧力センサ70の配列の長さは、その様なセル(に圧力センサ70を加えたもの)の数により定まるものであり、セルの数に圧力センサ

- 49 -

特開平 1-112149(15)

70の値に約150ミクロンを越えた値以下に制限することができる。圧力センサ70は、従来のビエゾ抵抗型式の圧力センサとすることができ、例えば、1979年12月のボーキ、ジェー、エム(Borky, J.H.)著、IEEE Trans. On. Elect. Dev. Vol. ED-28, No. 12に述べられている性質を具えるものである。

微小電気化学的センサよりなる多数の配列の使用は、異なったガス及び有機蒸気の定量的な検知を許容して、一般と感度を増大させ、冗長性を与え、信頼性を増し、そしてケモメトリックスの復元を可能なものとする。また、その様な配列内に、別の型式のセンサを設けることもできる。例えば、センサの内部温度をモニターして、温度に関係する既知のパラメータ変動を補償することができる。さらに、微小温度センサを組み込むこともできる。

各微小電気化学的センサは、異なる電気触媒被覆を具えることができる。或るガス又は蒸気に対して可能な限り特異なものとなる。その結果、最適な微小センサの配列を具えるセンサは、与えら

- 50 -

蒸気スペクトルデータを説明することは、新規な信号処理技術を用いるマイクロコンピュータにより可能となり、単一センサ素子の固有の限界に打ち勝つことができる。パターン認識法を、得られた情報及び分類の為に各々のチャンネルの答を一概的に決定するのに用いることができる。最近、電気化学的センサ配列からのデータについてその様なパターン認識分析が、危険なガス及び蒸気を検知するのに成功裏に適用された(ステーク、スル及びローズ (Stetler, Jure and Rose) 1986年)

最も簡単な例では、電圧作動のn個の個別のセンサを含む配列は、検知される不明の化学的種に対するnチャンネルのデータを生成する。各化合物に対するmチャンネルのセンサの応答は、最大のチャンネルが1(又は負であるならば-1)に等しくなるよう正規化される。この正規化された応答の組は、パターンベクトルとして次のように現される:

$$X_1 = (X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_n) \quad (4)$$

ここで X_j は化合物1に対するパターンベクトル

- 52 -

れたガス混合物及び/又は蒸気に対して最大の選択性を示すこととなる。同一の形状及び触媒を有する余分なセンサ素子があることにより、同一の素子の信号を平均化するばかりでなく、異なる素子の信号を訂正することができる。

全ての存在する電気触媒被覆は、不完全な選択性を示すが、支障がある選択の程度はそれぞれ異なっている。単一の微小センサの代わって幾つかの微小センサよりなる配列を用いると共に、各々を異なる電気触媒フィルムで被覆すると、与えられたガス又は蒸気の濃度に対する全ての微小検知手段の相対的な応答が異なる。これらの応答のパターンは、例えば電気触媒被覆が単一のガス又は蒸気に対して個々に敏感出なくとも、(各微小センサが再生しうる信号を素子するならば)与えられたガス又は蒸気に対して特定のものとなる。それゆえ、センサ配列は、単一のセンサより一層多くの情報を生成することができ、多くのガス及び有機蒸気を同定し定量することができる。

ガス又は蒸気検知装置の微小センサ配列からの

- 51 -

であり、 X_j は1からnまでのセンサの応答である。パターンベクトルは、濃度に関係せず、既知の化合物のパターンベクトルのライブラリと比較することができる。最も近いものが同定された化合物である。濃度は、同定されたパターンベクトルの最も強いチャンネルを用いて計算することができる。それゆえ、電極構造10は、不明のガス又は蒸気を既知のガス及び蒸気の組みから同定することができる場合がある。

第11図は、第10図に示した直線配列の実施例の一部を示す図であり、圧力センサ70の構造を示している。ウェル18の底面には、身近な物質、例えばガラス、プラスチック、又はケイ素のような半導体で造られ、支持部75の間の空隙73内に屈曲することができる可撓膜71を具える。素子Fは、圧力素子である。ビエゾ抵抗体を薄いケイ素膜の後面に拡散されることができ、全ての電子部分を、例えば、マロリ(Mallory)積層ガラス片(支持部75)により保護する。支持部75内の空隙73は、電子部分のための空間を具え、また排気して絶対

- 53 -

圧力センサを造ることができる。

第12図は、感知電極24と対向電極42との各々が第1のウエル内にある本発明の一実施例を示している。蓋板36は、第1のウエル18にピンホール76を介して通過し、このことにより蓋板電極セル31の化学物質は、第1のウエル18内の電解媒体28と分離されるが、電気的には接続する。蓋板電極36は、蓋板12の後面16に隣接し、単に蓋板電極36の延長部分、又は別の物質よりなる封入体78により閉止される。蓋板電極を最初に充填するには、蓋板12の後面16から行う。

第13図は、感知及び対向電極24, 42が単一のウエル78内にあるのに対し、蓋板電極36が別のウエル81内にある本発明実施例を示している。適当な塩橋83又はそれと等価なものは、電解媒体28及び38の間のイオン伝導を与える。これは、例えばクラークの酸素センサのような、伝導度及び電圧測定のための典型的な技法である。

ある場合には、電子回路48を別個の部材90(第14図参照)に設けることが好ましく、一又は複数

- 54 -

又は(存在すれば)イオン選択電極の膜部分は、第1のウエル内に完全に残っている限り、第1の電極24の上方に少なくとも約40ミクロンだけ離れて延在することを意味している。

一般に、イオン選択膜を具えるセルに対しては、第1のウエル18が、蓋板12の後面16方向に約40乃至200ミクロン突出することが好ましい。第1のウエル18内に一個以上の電極がある場合には、蓋板の後面16がウエルの底部に十分に閉止し、それぞれの媒体間で分路が起こらないようにする。例えば、後面16を、第1のウエル底部20から約10乃至100ミクロンはなすことができる。このことにより、極めて短な接触が確保され、また第1の通路22、そして必要であれば、第2の通路38及び/又は第3の通路44を形成するのに、安価な異方性エッチング法(図示したようにカーバのついた通路が形成される)を用いることができる。その場合に、エッチングが異方性であるので、後面18における通路22, 38そして44は、もしそうでなければ、大抵大きくなり、媒体28, 40及び/又は46が

- 56 -

の極の濃度及び存在を決定する間、その部材は適当な接点92を介して適当な媒体28, 40及び/又は46(例えば第2図参照)と共に、適度の電気接点を形成する。この際にして、単一の部材96が、多数の電極構造10のための必要な電子回路48を具えることができる。また、電極10が半永久的に設置しなければならない環境で使用され、その有効寿命が短い場合には、電極10を取り替えることだけが必要となり、電子回路48を取り替える必要はない(なぜなら、電子回路は実際に測定する間だけ環境に晒されるからである)。

第1のウエル18は、都合の良い深さとすることができる。この第1のウエル18を、蓋板12の後面16の方向に十分に延在させ、第1の電極24が第1の電極18内に十分に深く位置するようにして、第1の電極24における選択された部分の化学的反応が、實質的にヘルスチアン(Herstian)の傾斜を発生するようにすることが好ましい。通常、このことは、第1のウエル18が十分に深いことを意味しており、その結果(存在すれば)電解媒体28、

- 55 -

後面16の前又はそこで合流することとなる。

通路22, 38及び/又は44を形成するのにレーザ穿孔が用いられるならば、この問題はないことになるが、レーザ穿孔は単位時間当たり数多くのセルを製造することがなく、これは通路の穿孔の度にレーザを再位置決めしなければならないからである。しかしながら、異方性エッチングを用いる場合には特に、感知ウエル18が後面16方向に約60乃至約125ミクロン突出することが好ましく、また後面18が感知ウエルの底部20から約10乃至40ミクロンはなれることが好ましい。特に好ましい構造では、感知ウエル18がほぼ100ミクロンの深さにあり、後面18が感知ウエルの底部20から約25ミクロンはなれている。このことは、蓋板ウエル及び対向ウエルがある場合にあって、それらの寸法に関して同様に好ましい。

電圧測定素子及びCO₂に対し、感知電極24を覆う電解媒体28は、薄い方が好ましく、例えば20乃至50ミクロンの間にある。それゆえ、第1のウエル18と他のウエルも同様に、適当な電解媒体28、

- 57 -

39, 41 で部分的に沈着される。

この発明は、本発明による構造及びある基本構造における試験を示す以下の例を参照することにより、より良く理解されるものである。

具体例 1

マクロ電気化学

pHが6.0-8.0の範囲の生理食塩水における IrO_2 電極の pH 応答を調べた。厚さ $1\mu\text{m}$ の IrO_2 電極よりなる計測セルを Ag/Cl 電極から $50\mu\text{m}$ 離す。電極は二酸化ケイ素で被覆されたケイ素基板の表面に設けた。100オングストロームの接着層を IrO_2 に対する Ti に、そして 50オングストロームのものを Ag に対する Ti 及び Pd に用いた。AgCl は、 Ag を 1% の FeCl 溶液に二分間接触させて製造した。Ag/AgCl 電極のポテンシャルは、最初に飽和カロメル電極に対して検査され、その値は文献の値に一致した。次いで、この Ag/AgCl 電極を基準にして IrO_2 電極の応答を調べた。

二個の電極はネルスティアン (Nernstian) に近い応答を示したが、第3及び第4の電極は過一及

- 58 -

び過ネルスティアン応答をそれぞれ示した。最近でないスパッタリング条件のため、過ネルスティアン応答が生じたものであり、従ってスパッタリング条件を最適にすることにより良好な挙動 (ネルスティアン) の電極を 100% 近く造ることが出来るものと思われる。

具体例 2

ネルスティアンに近い応答を示す具体例 1 の IrO_2 電極を、 CO_2 電極を造る際に用いた。95% エタノールに対するポリメタクリル酸ヒドロキシエチルの 5% 溶液を、 IrO_2 -Ag/AgCl 電極領域に塗布した。溶剤は蒸発させた。乾燥した重合体は、 10^{-3}M NaHCO_3 + 0.1M NaCl に平衡する。次いで、ゲル及び電解質を乾燥させる。4.75% のポリシリキサン-ポリカーボネイト溶液をゲルの表面に塗布する。再度、溶剤を完全に蒸発させる。完成した電極の CO_2 に対する応答を調べた。異なる CO_2 濃度は、 0.1M NaHCO_3 溶液の既知の容量を 0.1M HCl に加えることにより生じた。全ての NaHCO_3 が CO_2 に変化するものと仮定する。電極のポテンシャル

- 59 -

変化は次のようになった：

CO_2 濃度	ポテンシャル V, SCE
$10\text{E}-5$ - $10\text{E}-4\text{H}$	38mV
$10\text{E}-4$ - $10\text{E}-3\text{H}$	61mV
$10\text{E}-3$ - $10\text{E}-2\text{H}$	59mV

これらの変化は、 ± 2 で再現することができた。電極の応答時間は、およそ 60 秒であった。応答時間及び検出限界は、重合体膜の厚さとヒドロゲルの組成及び厚さを調整することにより改良することができる。プレーナ構造におけるそれらを最適化する試みは行わなかった。

具体例 3

プレーナ O_2 センサを用いた操作により、チタニウム及びパラジウムの接着層を有する銀が、 SiO_2 基板に対し、白金よりも優れた接合を賦与し、同時に、白金と同様な電流平穏性を与える、大きな電流平穏性を与える場合に、二つの電極電圧が、三個の電極電圧と同様な満足すべき結果を示した。二個の電極電圧の対向電極は、むきだしの Ag または Ag/Cl のいずれかである。しかしながら、極化

- 60 -

極を使用することにより長期に亘り電流平穏性が得られることが分かった。また、この場合は、ドリフトはかなり小さかった。

電極の応答は、リン酸塩及び炭酸塩の緩衝剤で検査した。リン酸塩緩衝剤から炭酸塩緩衝剤へのシフトにより電流の減少があるが、長期の平穏性を得ることができた。他の研究者によれば、炭酸塩緩衝剤を用いることにより、 CO_2 による干渉が減少することが確認されている。

検査の為、第1のヒドロゲルとしてポリ (HEMA) が選択されたが、これは他の研究者により満足すべきものであることが確認されたからである。しかしながら、ポリ (HEMA) がある電極では、0.1V 付近に新しい電流のピークがあることがボルタモグラムにより判明した。このピークは、ヒドロゲルの中に含まれるある不純物 (脱色剤、レドックスイニシエータ等) に起因するものと思われる。この場合には、ヒドロゲルの精製が必要となる。

全コンポーネントを組み立てた後に、構造全体をシリコン/ポリカーボネート膜の流し込みによ

- 61 -

リセンサを完全なものとする。この行程の後では、電極が低下したことが分かる。

具体例 4

この発明の具体的な例は、血液中の pH 、 CO_2 、 O_2 に対するセンサである。

三層の電極セル11は、20ゲージのカテーテルに嵌め込まれた頂部ケイ素部分内に形成される。適合底部ケイ素部分は、必要な電子回路を具える。底部部分は、高さ10ミクロンの銅パンツを具え、このパンツは、基板12の後面16にある銀に対し適足すべきパンツ接合を行うことが分かっている。 pH を感知することを意図した感知ウエル29は、第4図に示したような一般的な外形に加え、次のような特性を有している。 pH 感知ウエル29内の一つの電極は二酸化イリジウムよりなり、一つの電極は Ag/AgCl よりなる。 IrO_2 電極は、基板12の後面からケイ素マスクを介して反応スパッタリングにより造る。助長層チタニウムも、イリジウム層と同様にスパッタリングし、より良く覆着するイリジウム/二酸化イリジウム電極とする。最後に、

- 62 -

1. チタニウム - 50~100 オングストロームの増層助長
 2. パラジウム - 50~100 オングストロームの増層助長と腐蝕防止
 3. 銀 - 2000~3000オングストローム
- 二酸化イリジウムの場合に、銀を電解媒体に接触させるのに、僅かなエッチングを適用する。 Ag/AgCl は、従般的な Ag/AgCl 基準電極としての挙動を示す。塩素化は、1%の FeCl_3 溶液により行われた。酸素電解質感知セル29は、二つの方法の中の一つで造られる：

A.

1. 銀陰極
2. Ag/AgCl 基準電極

物質の製造は、上述した通りである。

B.

1. 白金陰極
2. Ag/AgCl 基準電極
3. 白金対向電極

Aの場合には、陰極領域は、陽極領域の約1/5 ~

- 64 -

Ag を用いてそれら三層をバックアップする。増着させる程度を以下に述べる。

1. チタニウム - 50~100 オングストローム

助長層

2. 二酸化イリジウム - 2000~5000

オングストローム

3. イリジウム - 2000~5000オングストローム

4. 銀 - 2000オングストローム

また銀は、バックアップ層およびパンツ54,56

(第7図)に対する接触物質としてそこに在り、最後に成長する。二酸化イリジウムを電解媒体に接触させるには、僅かなチタニウムエッチングが必要であり、そのことにより二酸化イリジウムが遊離する。エッチングの後に二酸化ケイ素膜に残存するチタニウムが、二酸化イリジウムを基板22の面壁に付着させる一助となる。イリジウム/二酸化イリジウム電極は、微小スケールでの理論的予測ポテンシャルに極めて良く一致する。 Ag/AgCl 電極は、以下の行程により造られた：

- 63 -

1/10でなければならぬ。酸素センサ29の場合には、電解媒体として扱われる最良の複合物は炭酸塩緩衝剤である。

CO_2 及び O_2 要素として選択された良好なバリヤ30としての物質は、ポリカーボネートとゴムとのブロックポリマーである。この組成物（即ち、ゼネラル・エレクトリック社のHEH-213）は、熱溶解することができ、また熱収縮する。容易に流延することができる。この膜を流し込むのに用いられる溶剤はジクロロメタンである。

必要でない膜（例えば、この場合には小さな pH セル）を溶解するには、その膜を局部的にレーザで切断するか、局部的に溶解することができる。この場合に、酸素セルに四通して述べたように、同じ膜で被覆された電解媒体、緩衝剤を有するでんを除き、 CO_2 センサは、 pH セル29と同一の電極を具えている。

(工業上の利用可能性)

この発明は、基板12に設けられる微小電気化学的電極構造10、及び電極構造の配列を提供するも

- 65 -

のである。基板12上のこの様な電極構造10及び電極構造10よりなる配列は、低濃度の気体、イオン、そして非イオン種を検知するのに有用である。

本発明を具体的な実施例に基づいて説明してきたが、他の変形も可能であり、この説明出願の本質は、この発明の範囲内でのいかなる変形、使用、更にはその適用をも包含するものであり、それらは、この発明に関連する当業者にとって既知。または周知であり上述した必須の特色事項、そして、この発明の範囲、すなわち特許請求の範囲内で与え得るここに開示した内容からの変異を含むものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に基づく微小電気化学的センサの実施例の断面図、

第2図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図、

第3図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図、

第4図は、同様に、本発明の他の実施例を示す

断面図、

第5図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図、

第6図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図、

第7図は、第6図の実施例を詳細に示す図、

第8図は、同様に、本発明の他の実施例を示す断面図、

第9図は、本発明の実施例である微小電気化学的センサよりなる配列を示す平面図、

第10図は、本発明の他の実施例である微小電気化学的センサよりなる配列を示す平面図、

第11図は、第10図の一部を断面にして示すと共に、圧力センサを具えるセンサ素子の配列と組み合わせた図、

第12図は、第1図と同様に、本発明の他の実施例を示す図、

第13図は、第1図と同様に、本発明の別の実施例を示す図、そして

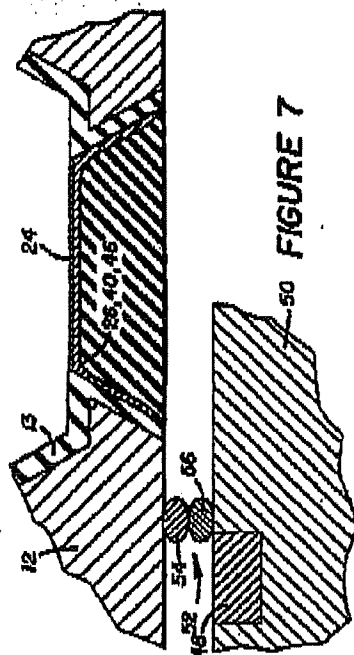
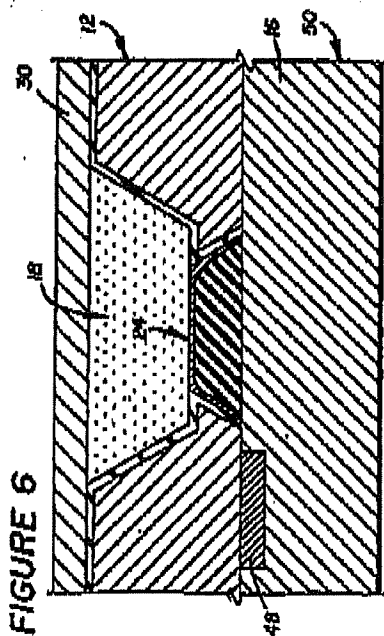
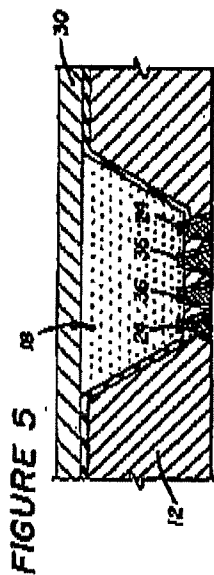
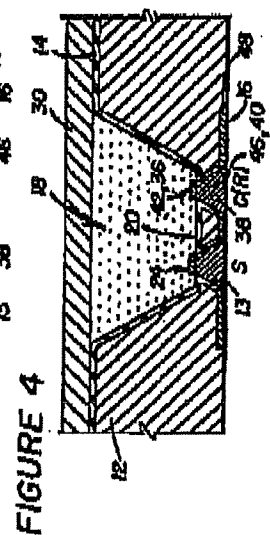
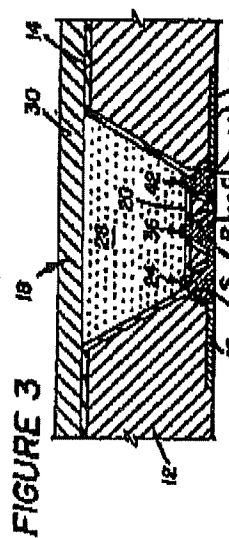
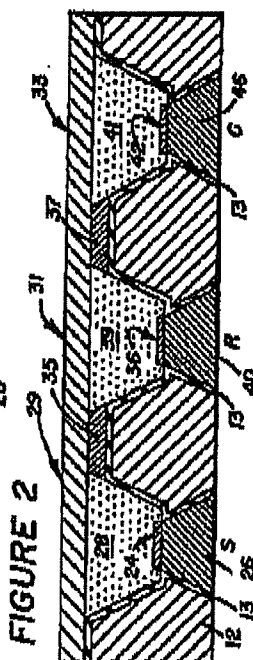
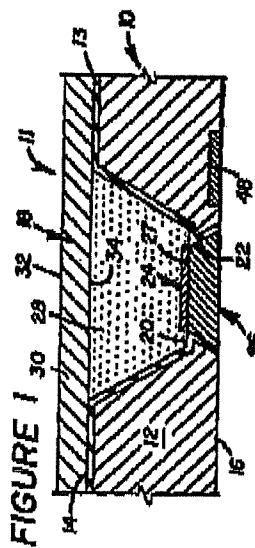
第14図は、本発明の他の実施例における有用な

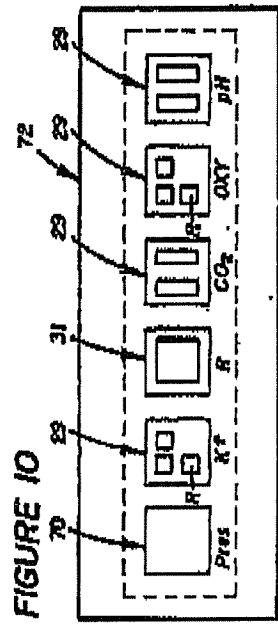
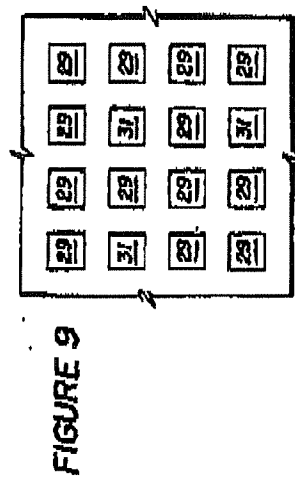
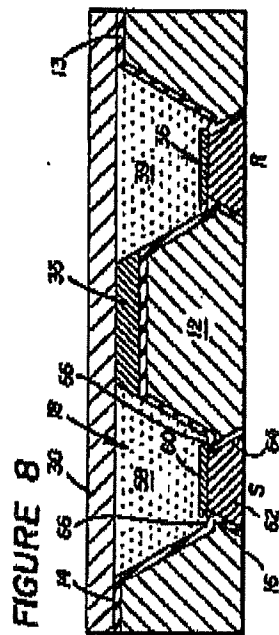
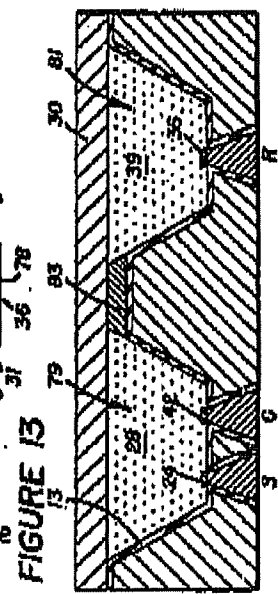
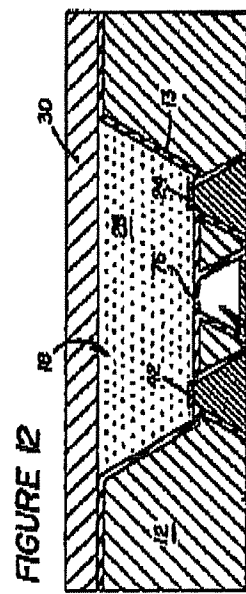
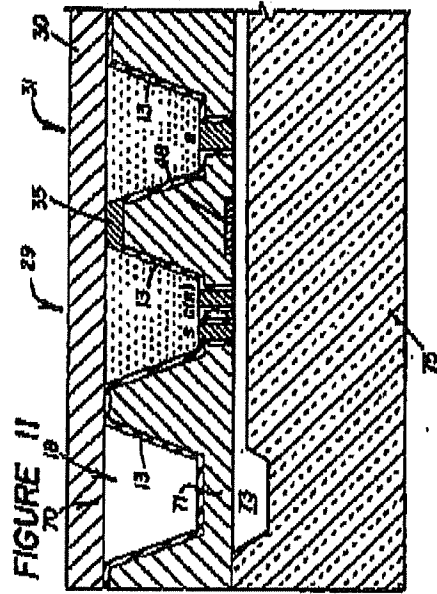
- 66 -

- 67 -

部材を含む層の電子回路を示す断面図である。

11…電解セル	12…基板
13…二酸化ケイ素	14…前面
16…後面	18…第1のウエル
20…第2のウエル	22, 44, 64…通路
24…第1の電極	26, 46, 48…溝
28…電解媒体	30…バリヤ
32…外向き表面	34…内向き表面
36, 37, 63…電極	42…対向電極
46…電子回路素子	52…ポンプ機構位置
54, 56…ポンプ	60…感知電極ベース
62…感知電極	72…配列(アレイ)
73…空腔	75…支持部
78…封入体	





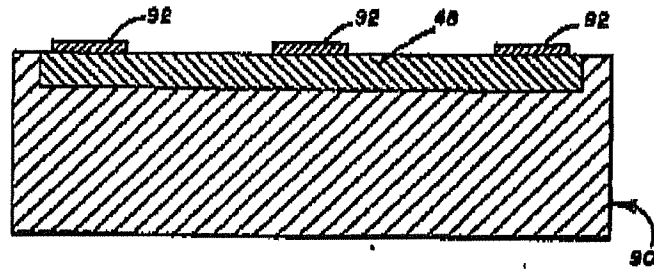


FIGURE 14